

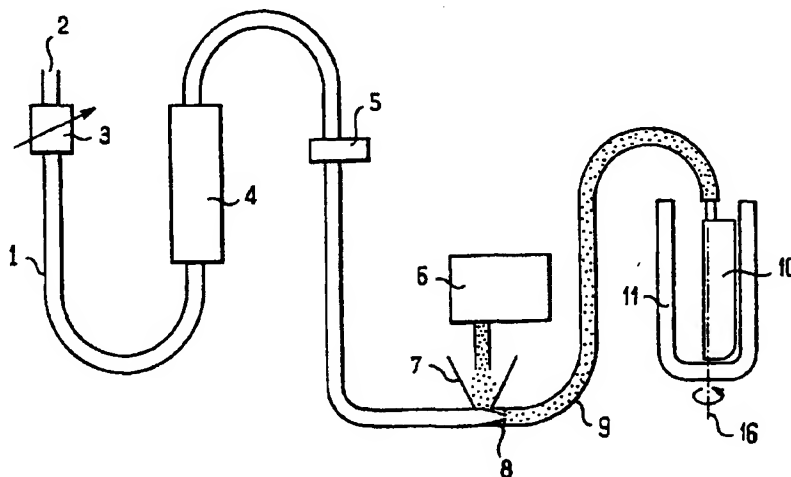


## DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITE DE COOPERATION EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

(51) Classification internationale des brevets <sup>5</sup> : <b>F27D 1/16, C03B 19/04, C03C 17/245, F27B 14/10</b>	<b>A1</b>	(11) Numéro de publication internationale: <b>WO 94/24505</b> (43) Date de publication internationale: 27 octobre 1994 (27.10.94)
<p>(21) Numéro de la demande internationale: <b>PCT/FR94/00428</b></p> <p>(22) Date de dépôt international: 18 avril 1994 (18.04.94)</p> <p>(30) Données relatives à la priorité: 93/04570 19 avril 1993 (19.04.93) <b>FR</b></p> <p>(71) Déposant (pour tous les Etats désignés sauf US): <b>QUARTZ ET SILICE [FR/FR]; "Les Miroirs", 18, avenue d'Alsace, F-92400 Courbevoie (FR).</b></p> <p>(72) Inventeurs; et</p> <p>(75) Inventeurs/Déposants (US seulement): <b>BALIAN, Pierre [FR/FR]; 78-80, avenue Félix-Faure, F-75015 Paris (FR). RIMLINGER, Serge [FR/FR]; 18, rue de Beauregard, F-77140 Nemours (FR). TROUVE, Maurice [FR/FR]; 49, rue de Bagnaux, F-77140 Saint-Pierre-les-Nemours (FR). VASSEL, Jean-François [FR/FR]; 30, hameau de Touvent, F-77570 Chateau-Landon (FR). SARGOOD, Paul [FR/FR]; 73, avenue Carnot, F-77140 Saint-Pierre-les-Nemours (FR).</b></p> <p>(74) Mandataire: <b>BRETON, Jean-Claude; Saint Gobain Recherche, 39, quai Lucien-Lefranc, F-93303 Aubervilliers (FR).</b></p>	<p>(81) Etats désignés: <b>CA, JP, US, brevet européen (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).</b></p> <p><b>Publiée</b> <i>Avec rapport de recherche internationale.</i></p>	

(54) Title: CRUCIBLE

(54) Titre: CREUSET



## (57) Abstract

A crucible capable of withstanding high temperatures and receiving materials to be melted, decomposed or generally converted while avoiding any physical or chemical interaction between the material making up the crucible and its contents. The crucible is made of a refractory material and designed to contain high temperature materials, and its inner wall comprises a coating based on a thin layer with a thickness below 10  $\mu\text{m}$ . The layer is preferably oxide-based and at least the inner wall of the crucible is advantageously made of vitreous silica.

(57) Abrégé

L'invention concerne les creusets destinés à supporter des températures élevées pour recevoir des matériaux destinés à être fondus, décomposés ou, d'une manière générale, transformés en évitant toute interaction tant physique que chimique entre le matériau du creuset et son contenu. L'invention propose un creuset en matériau réfractaire destiné à contenir des matériaux à haute température dans lequel la paroi intérieure, comporte un revêtement à base d'une couche mince d'une épaisseur inférieure à 10  $\mu$ m. Celle-ci est de préférence à base d'oxyde et le creuset possède avantageusement au moins sa paroi intérieure faite de silice vitreuse.

*UNIQUEMENT A TITRE D'INFORMATION*

Codes utilisés pour identifier les Etats parties au PCT, sur les pages de couverture des brochures publiant des demandes internationales en vertu du PCT.

AT	Autriche	GB	Royaume-Uni	MR	Mauritanie
AU	Australie	GE	Géorgie	MW	Malawi
BB	Barbade	GN	Guinée	NE	Niger
BE	Belgique	GR	Grèce	NL	Pays-Bas
BF	Burkina Faso	HU	Hongrie	NO	Norvège
BG	Bulgarie	IE	Irlande	NZ	Nouvelle-Zélande
BJ	Bénin	IT	Italie	PL	Pologne
BR	Brésil	JP	Japon	PT	Portugal
BY	Bélarus	KE	Kenya	RO	Roumanie
CA	Canada	KG	Kirghizistan	RU	Fédération de Russie
CF	République centrafricaine	KP	République populaire démocratique de Corée	SD	Soudan
CG	Congo	KR	République de Corée	SE	Suède
CH	Suisse	KZ	Kazakhstan	SI	Slovénie
CI	Côte d'Ivoire	LI	Liechtenstein	SK	Slovaquie
CM	Cameroun	LK	Sri Lanka	SN	Sénégal
CN	Chine	LU	Luxembourg	TD	Tchad
CS	Tchécoslovaquie	LV	Lettonie	TG	Togo
CZ	République tchèque	MC	Monaco	TJ	Tadjikistan
DE	Allemagne	MD	République de Moldova	TT	Trinité-et-Tobago
DK	Danemark	MG	Madagascar	UA	Ukraine
ES	Espagne	ML	Mali	US	Etats-Unis d'Amérique
FI	Finlande	MN	Mongolie	UZ	Ouzbékistan
FR	France			VN	Viet Nam
GA	Gabon				

## CREUSET

L'invention concerne les creusets destinés à supporter des températures  
10 élevées pour recevoir des matériaux destinés à être fondus, décomposés ou,  
d'une manière générale, transformés en évitant toute interaction tant physique  
que chimique entre le matériau du creuset et son contenu.

C'est ainsi que pour des préparations délicates de métaux ou d'alliages  
précieux ou de composition très spéciales comme par exemple pour préparer  
15 des super-alliages ou des poudres, on désire élaborer les compositions à  
hautes températures (1000-1600°C) en évitant la présence de certaines  
impuretés.

Une solution couramment adoptée consiste à utiliser un creuset fait  
d'un matériau qui ne comprend que des éléments chimiques soit compatibles  
20 avec la préparation, soit non diffusants. Mais le choix des matériaux  
réfractaires disponibles n'est pas vaste car ils doivent se mettre en oeuvre  
sans trop de difficultés et avoir les propriétés mécaniques et thermiques  
suffisantes.

Selon les cas, on utilise habituellement entre autres, de l'alumine pure,  
25 du nitrure ou du carbure de silicium, du graphite ou même, dans le cas  
d'alliages très spéciaux, de la zircone.

Une autre technique a été proposée, elle consiste à revêtir un creuset  
fait d'un matériau plus traditionnel comme la silice, d'une couche-écran faite  
par exemple d'oxyde d'yttrium ou d'aluminium. La méthode de dépôt d'une  
30 telle couche-écran utilise en général une barbotine qui laisse un dépôt à  
l'intérieur du creuset, ce dépôt étant ensuite séché puis cuit à très haute  
température et enfin refroidi avec précaution.

Les deux types de solutions précédents présentent l'un comme l'autre des inconvénients. La réalisation d'un creuset en un matériau peu habituel et peu adapté, souvent fragile et parfois très cher oblige à des précautions d'emploi importantes de manière à éviter les chocs mécaniques, les chocs thermiques. Par ailleurs, comme chaque creuset par sa nature, n'est compatible qu'avec certains types de fusions limités, les séries sont faibles, les prix élevés. L'autre technique, celle consistant à revêtir l'intérieur d'un creuset courant, en silice le plus souvent, par un revêtement obtenu à partir d'une barbotine, est longue, nécessite des précautions (recuison) et est difficile à généraliser à des enductions variées, par ailleurs, elle est et restera artisanale.

L'invention se donne pour tâche de fournir des creusets faciles à réaliser, bon marché compatibles avec les matériaux les plus divers.

L'invention doit permettre par des moyens simples à mettre en oeuvre et faciles à exploiter en série, de traiter des creusets couramment utilisés dans une certaine gamme de températures pour les rendre compatibles avec tous les matériaux susceptibles d'être fondus, calcinés et, d'une manière générale, transformés ou retraités dans cette gamme de températures.

La technique de l'invention doit, en particulier, rendre des creusets en silice capables de fondre des métaux précieux ou leurs alliages, des alliages métalliques à base de nickel, cobalt et/ou de fer dits "super-alliages" dans la gamme des températures comprise entre 1450 et 1600°C, de décomposer des produits divers, voire de réaliser des transformations cristallines par traitement thermique à haute température. La méthode de l'invention doit également permettre d'élaborer dans des creusets standard, en particulier à base de silice, des verres spéciaux comme par exemple des verres pour laser.

La technique antérieure consistant à revêtir l'intérieur d'un creuset fait d'un matériau banal avec un dépôt obtenu par une barbotine est décrite par exemple dans le brevet US 4 723 764. Une forme en silice fondue pulvérulente agglomérée est obtenue à partir d'une barbotine coulée dans un moule en plâtre puis séchée à l'air. On dépose alors à l'intérieur de la forme un revêtement à base de poudre d'oxyde d'yttrium. Le tout est ensuite cuit

pendant deux heures à 1200°C. Un tel creuset est utilisé pour la fusion d'alliages de métaux précieux (Ag) et la fonction de la couche d'oxyde d'yttrium est de permettre un démoulage complet sans que du métal reste accroché à la surface du creuset. Tel qu'il est décrit, le revêtement ne peut  
5 présenter une solution satisfaisante à l'arrachement de la couche et à la diffusion des espèces constitutives de la couche arrachée comme la silice car, à la poudre d'oxyde d'yttrium on a ajouté 15 % de silice colloïdale qui est nécessaire à la tenue du revêtement.

Il est connu de déposer sur des substrats chauffés divers mais plus particulièrement sur du verre, des composés, oxydes dans la plupart des cas, obtenus par dissociation thermique et souvent oxydation de composés métalliques, en général organiques. Ces techniques souvent appelées pyrolyse se font en phase vapeur (CVD, chemical vapor deposition) liquide (en solution) ou solide (en utilisant une poudre). Cette dernière technique est décrite dans le  
10 brevet US 4 172 159 dans le cas du verre plat pour y déposer une couche de  $\text{SnO}_2$  conducteur à partir de sels organométalliques d'étain tels que le débutyloxyde d'étain par exemple, en présence d'air et d'un gaz contenant du fluor.

De même dans le brevet EP-B-0 075 516, on décrit une technique pour  
20 déposer sur du verre silico-sodo-calcique une couche mince de  $\text{TiO}_2$  en projetant sur le verre à plus de 500°C, une suspension dans l'air d'une poudre de  $\text{Ti}(\text{OCH}_3)_4$ .

L'invention propose un creuset en matériau réfractaire destiné à contenir des matériaux à haute température dans lequel la paroi intérieure, comporte un  
25 revêtement à base d'une couche mince pyrolysée d'une épaisseur inférieure à 10  $\mu\text{m}$ .

Le creuset possède avantageusement au moins sa paroi intérieure faite de silice vitreuse et la couche mince pyrolysée est de préférence à base d'oxyde.

30 Selon l'invention, de préférence la couche mince est faite d'oxyde de métal ou de métaux choisis dans le groupe comprenant le magnésium, le

calcium, l'yttrium, le titane, le zirconium, le hafnium, le tantale, le chrome, l'aluminium, l'étain et le silicium.

L'invention apporte ainsi une solution au problème posé puisqu'il suffit de ne faire entrer dans la composition de la couche mince que des éléments, en particulier des métaux, compatibles avec le ou les matériaux à contenir dans le creuset pour éviter toute perturbation due à la diffusion des éléments chimiques constitutifs du creuset ou due à l'arrachement et à l'entraînement de particules issues de la paroi dans les matériaux élaborés dans le creuset.

Pour réaliser le creuset de l'invention, le procédé prévoit le dépôt pyrolytique, notamment à l'intérieur du creuset, d'une substance à base d'éléments chimiques compatibles avec les matériaux à contenir dans les creusets. On choisit de préférence la substance à pyrolyser à base d'organométalliques. Selon le procédé la température de la surface interne du creuset est, lors du dépôt, comprise entre 600 et 1500°C et, de préférence l'organométallique est choisi dans le groupe comprenant les chélates et alcoolates notamment l'isopropylate d'aluminium, et les acétylacétonates de magnésium, d'yttrium, de zirconium et d'aluminium.

Le choix de l'organométallique dépend des conditions de la pyrolyse comme par exemple sa solubilité dans le cas de pyrolyse liquide ou la stabilité et l'absence de tendance à la constitution de mottes dans le cas de la pyrolyse de poudres. En effet, l'invention prévoit en particulier l'utilisation de la technique de pyrolyse de poudres en suspension dans un gaz. Le choix du métal de l'organométallique, qui exclut évidemment les éléments interdits dans le matériau à haute température, dépend de la nature du creuset, de la disponibilité de l'organométallique, etc...

L'invention concerne également le dispositif pour mettre en oeuvre le procédé de pyrolyse de poudre décrit ci-dessus. Il comporte un système d'alimentation de poudre tel qu'une buse avec une chambre interne dont l'orifice épouse la forme intérieure du creuset.

De préférence, la buse comporte un élément de pré-détente. C'est avantageusement un tube avec un orifice qui débouche dans la chambre interne de la buse. La buse est en mouvement relatif par rapport au creuset.

Dans une variante de l'invention, les orifices de la chambre interne de la buse et du tube sont des fentes qui s'étendent sur toute la hauteur du creuset.

Le dispositif de l'invention comprend également, en amont du système d'alimentation de poudre, un distributeur doseur suivi d'un venturi qui introduisent la poudre dans le gaz.

La description et les figures permettront à l'homme du métier de comprendre et de mettre en oeuvre l'invention.

Parmi les figures, la première représente l'installation de dépôt pyrolytique de poudre sur un creuset.

La figure 2 est un détail de la figure 1, elle montre la buse et la figure 3 montre la répartition des épaisseurs d' $\text{Al}_2\text{O}_3$  à l'intérieur d'un creuset de silice vitreuse.

La préparation de matériaux à haute température, que ce soit la fusion d'alliages métalliques, la calcination de poudre ou toute réaction chimique pose des problèmes spécifiques du fait qu'aux températures élevées, les vitesses de diffusion et en général, les solubilités s'accroissent fortement, il est alors le plus souvent impossible d'éviter la diffusion des espèces constituant le creuset dans le produit à traiter ou les arrachements qui ont dans ce cas pour conséquence des inclusions dans le produit et des pollutions. Ainsi si l'on veut fondre des métaux ou des alliages précieux ou bien préparer des alliages spéciaux dits "super-alliages" à base de nickel, à base de fer ou à base de cobalt en les faisant fondre dans un creuset de silice, une forte réactivité a lieu entre l'intérieur du creuset et le métal ou l'alliage dans des proportions telles qu'elle nuit aux performances du produit. Mais d'un autre côté, les creusets en silice tels que ceux décrits dans les brevets US 4 956 134 ou US 5 015 279 dont l'intérieur est constitué de cristaux de quartz fondus et vitrifiés présentent des avantages tels par rapport à ceux faits d'autres matériaux, en particulier leur tenue en température, leur résistance aux chocs mécaniques et aux chocs thermiques, en même temps que leur prix modéré que ce sont des outils très intéressants, qu'on voudrait pouvoir les utiliser.

En effet, le fait qu'on ne puisse utiliser des creusets en silice pour des préparations délicates oblige à les remplacer par des creusets faits d'autres

matériaux comme la zircone par exemple pour les super-alliages. Il s'agit d'un matériau très cher. De même, pour la calcination des poudres, on est obligé d'utiliser des creusets en alumine frittée ou en carbure de silicium ; ces deux types de creusets sont très fragiles et nécessitent de nombreuses précautions d'emploi.

La technique de l'invention qui consiste à déposer par pyrolyse, une couche mince à l'intérieur d'un creuset, particulièrement d'un creuset en silice permet de rendre un creuset, quel que soit le matériau qui le constitue compatible avec la plupart des préparations en creuset à haute température.

Lors des essais pour préparer des creusets selon l'invention, on a utilisé des creusets en silice vitreuse qu'on a chauffés avant d'y déposer un composé tel qu'un oxyde par pyrolyse d'un organométallique en poudre en suspension dans l'air. Les creusets en silice vitreuse utilisés étaient faits à partir de cristaux de quartz, ils avaient des dimensions, hauteur 150 mm, diamètre 200 mm, épaisseur des parois 10 mm. Mais d'une manière générale, la technique de l'invention est compatible avec toutes les formes et toutes les tailles de récipients et la technique de la pyrolyse permet de déposer non seulement des oxydes mais également des oxynitrures et, en utilisant d'autres atmosphères, des composés divers.

Etant donné que lors de la fabrication de ces creusets, selon le brevet US 4 956 134 ou US 5 015 279 la fusion des cristaux de quartz s'effectue alors que la forme est en rotation et que la rotation continue durant le refroidissement, il est intéressant d'utiliser cette phase de refroidissement pour faire le dépôt pyrolytique.

Le dispositif était celui de la figure 1. On y voit un tube 1 destiné à transporter le gaz comprimé, notamment de l'air dans le cas du dépôt d'oxydes. Celui-ci qui doit être filtré soigneusement est introduit en 2. En 3, on voit un détendeur avec son manomètre. On travaille par exemple à une pression de 5 bars. Le débitmètre 4 mesure les quantités introduites, en général entre 35 et 50 Nm<sup>3</sup>/h. En 5, une électrovanne permet de commander à distance l'ouverture ou la fermeture de l'arrivée de gaz comprimé.



Le système distributeur-doseur 6 permet d'introduire des débits définis d'organo-métalliques pulvérulents dans l'entonnoir 7. Celui-ci est placé juste au-dessus d'un système de venturi 8 qui aspire la poudre dosée et la mélange au gaz qui a lui-aussi un débit donné. La poudre en suspension dans l'air est  
5 amenée à la buse 10 par le tuyau souple 9.

La buse 10 est fixe et c'est le creuset 11 en silice vitreuse qui est en rotation autour de son axe 16 (vitesse de rotation de l'ordre de 200 tours/minute).

Lors des essais, le creuset avait été chauffé auparavant à la température  
10 voulue. Elle est comprise entre 600 et 1500°C. Dans le cas où l'on désire effectuer le dépôt au moment même de la fabrication du creuset, on attend pour faire le traitement, que, pendant son refroidissement, le creuset atteigne cette température. Dans le cas où l'organométallique est un acétylacétonate d'yttrium, et le gaz vecteur, l'air, une température de 800°C au début du  
15 dépôt s'est montré satisfaisante.

La fonction d'une buse telle que la buse 10 est de répartir la poudre le plus uniformément possible sur la paroi du creuset qui lui fait face. Les systèmes les plus favorables à une répartition régulière sont ceux qui provoquent une détente des gaz en deux étapes. Cela peut être obtenu en  
20 disposant à l'intérieur de la chambre de la buse, un élément de pré-détente. Un exemple d'une telle réalisation se trouve figure 2.

Sur la figure 2, on voit en 12 la chambre de la buse et en 13, un tube qui sert, lui de chambre de pré-détente. L'air chargé de la poudre arrive en 14 dans le tube 15 qui descend jusqu'au fond de la buse. Ce tube 15 est fendu  
25 sur toute sa hauteur interne (largeur la fente 16 : 2 mm). La buse elle-même comporte une fente régulière 15 qui s'étend presque sur toute la hauteur de la buse et le long de sa partie inférieure, sa largeur est de 1 mm. Il est important que l'axe 16 de rotation du creuset qui passe par la fente 15 ne soit pas trop éloigné de son extrémité 17.

30 Cette disposition permet d'éviter aussi bien les manques que les surépaisseurs au centre du fond du creuset. La distance entre la buse, à l'endroit de sa fente et le creuset est comprise entre 5 et 10 mm.

Avec le dispositif précédent, on a testé les précurseurs de pyrolyse suivants : l'isopropylate d'Al, l'acétylacétonate d'Al, l'acétylacétonate de Zr et l'acétate d'yttrium, tous quatre sur la silice.

Comme le gaz vecteur des poudres était ici de l'air, le produit obtenu  
5 était à chaque fois l'oxyde du métal de la molécule organométallique du précurseur.

Dans le cas de l'isopropylate d'aluminium, l'épaisseur d' $\text{Al}_2\text{O}_3$  obtenu a été déterminée à l'aide d'une microsonde (étalonnée séparément). Les résultats sont représentés figure 3.

10 Sur la figure, en 20, on a représenté schématiquement le creuset. La position de la hauteur du point de mesure est représentée en millimètres sur l'axe des abscisses 21 tandis que l'axe des ordonnées 22 représente l'épaisseur mesurée en  $\mu\text{m}$ . On voit que l'épaisseur d' $\text{Al}_2\text{O}_3$  est partout supérieure à 0,6  $\mu\text{m}$  et atteint, en haut et en bas du creuset, un micron. Un tel  
15 dépôt a été obtenu dans les conditions décrites plus haut, l'opération ne dure pas plus de 20 secondes.

La technique de l'invention est très souple, elle permet en particulier le dépôt d'oxydes simples ou bien d'oxydes mixtes, il suffit de mélanger des précurseurs différents. C'est le cas avec les acétylacétonates de zirconium et  
20 d'yttrium, le mélange de leurs poudres en suspension dans l'air projeté sur un creuset de silice dont la température est aux environs de 1000°C permet d'obtenir un oxyde mixte de zirconium et d'yttrium qui constitue une excellente barrière qui diminue et même supprime la réactivité entre la paroi du creuset et son contenu.

25 La technique de l'invention peut être appliquée au dépôt de composés divers tels que des oxydes, oxynitrures, etc.. à l'intérieur de creusets en silice vitreuse (qu'elle soit obtenue à partir de sable ou à partir de cristaux de quartz) elle les rend aptes à de nombreux usages.

En particulier, revêtus d'oxydes adaptés, ils servent à la fusion de  
30 super-alliages à base de nickel, à base de cobalt et à base de fer.

Tous ces alliages préparés dans les creusets de l'invention ont montré une diminution significative de la réactivité entre le creuset et l'alliage. Et

pourtant, lors de l'élaboration de tels alliages, la température du creuset peut atteindre 1500°C. Ces résultats montrent à l'évidence que la couche a non seulement une épaisseur suffisante, mais qu'en plus elle n'a pas de discontinuités du type "pin holes".

5            Dans d'autres domaines comme par exemple celui de la calcination des poudres, les creusets de l'invention qui, ici, peuvent servir plusieurs fois, fournissent une solution simple au problème de la compatibilité entre la poudre à calciner et le creuset. On peut ainsi avec une couche compatible avec le produit à décomposer - par exemple parce qu'elle est de même nature - éviter  
10    toute contamination.

          Il est également possible de préparer dans les creusets de l'invention des poudres électroluminescentes, de même, la préparation d'alliages de métaux précieux ou l'élaboration de verres spéciaux comme des verres optiques à composition particulière ou des verres pour laser ne pose plus de  
15    problème lorsqu'on utilise des creusets en silice.

          On voit qu'ainsi les techniques de l'invention permettent de transformer un creuset solide et bon marché comme un creuset en silice vitreuse, en un récipient compatible avec la majorité des usages à haute température. On constate que non seulement la couche déposée adhère parfaitement à la  
20    surface du matériau du creuset au point de subir des chocs thermiques importants (1500°C) sans se détacher ni se craqueler, mais qu'en plus elle est parfaitement continue et sans lacune et qu'elle peut ainsi servir de barrière infranchissable aux éléments chimiques susceptibles de diffuser depuis la surface du matériau du creuset.

25            Cette technique élargit donc de manière considérable le domaine d'utilisation de creusets solides et bon marché.

## REVENDECATIONS

1. Creuset en matériau réfractaire destiné à contenir des matériaux à haute température, **caractérisé en ce que** sa paroi intérieure, comporte un revêtement à base d'une couche mince pyrolysée d'une épaisseur inférieure à 10  $\mu\text{m}$ .

2. Creuset selon la revendication 1, **caractérisé en ce que** le creuset possède au moins une paroi intérieure faite de silice vitreuse.

3. Creuset selon la revendication 1 ou 2, **caractérisé en ce que** la couche mince est à base d'oxyde.

4. Creuset selon la revendication 3, **caractérisé en ce que** la couche mince est faite d'oxyde de métal ou de métaux choisis dans le groupe comprenant le magnésium, le calcium, l'yttrium, le titane, le zirconium, le hafnium, le tantale, le chrome, l'aluminium, l'étain et le silicium.

5. Procédé de fabrication d'un creuset selon la revendication 1, **caractérisé par** le dépôt pyrolytique, notamment à l'intérieur du creuset, d'une substance à base d'éléments chimiques compatibles avec les matériaux à contenir dans les creusets.

6. Procédé selon la revendication 5, **caractérisé en ce que** la substance à pyrolyser est à base d'organométalliques.

7. Procédé selon la revendication 6, **caractérisé en ce que** la température de la surface interne du creuset est, lors du dépôt, comprise entre 600 et 1500°C.

8. Procédé selon l'une des revendications 6 ou 7, **caractérisé en ce que** l'organométallique est choisi dans le groupe comprenant les chélates et alcoolates et notamment l'isopropylate d'aluminium, et les acétylacétonates de magnésium d'yttrium, de zirconium et d'aluminium.

9. Procédé selon l'une des revendications 5 à 8, **caractérisé en ce que** la pyrolyse est réalisée avec des poudres en suspension dans un gaz.

10. Dispositif pour mettre en oeuvre le procédé de la revendication 9, **caractérisé en ce qu'il** comporte un système d'alimentation de poudre.

11. Dispositif selon la revendication 10, **caractérisé en ce que** le système d'alimentation de poudre comprend une buse avec une chambre

interne dont l'orifice épouse la forme intérieure du creuset en mouvement relatif par rapport à lui.

12. Dispositif selon la revendication 11, caractérisé en ce que la buse comporte un élément de pré-détente.

5        13. Dispositif selon la revendication 12, caractérisé en ce que l'élément de pré-détente est un tube avec un orifice qui débouche dans la chambre interne de la buse.

10        14. Dispositif selon la revendication 13, caractérisé en ce que les orifices de la chambre interne de la buse et du tube sont des fentes qui s'étendent sur toute la hauteur du creuset.

15        15. Dispositif selon l'une des revendications 10 à 14, caractérisé en ce que, en amont du système d'alimentation de poudre, un distributeur doseur suivi d'un venturi introduisent la poudre dans le gaz.

15        16. Application du creuset selon l'une des revendications 1 à 4 à la fusion de super-alliages.

17. Application du creuset selon l'une des revendications 1 à 4 à la calcination et/ou à la décomposition de poudres, comme des substances électroluminescentes, des composés organiques comme des oxalates ou des sulfates comme des aluns.

20        18. Application du creuset selon l'une des revendications 1 à 4 à la préparation de métaux ou d'alliages précieux.

19. Application du creuset selon l'une des revendications 1 à 4 à l'élaboration de verres spéciaux tels que les verres pour systèmes lasants.

1 / 2

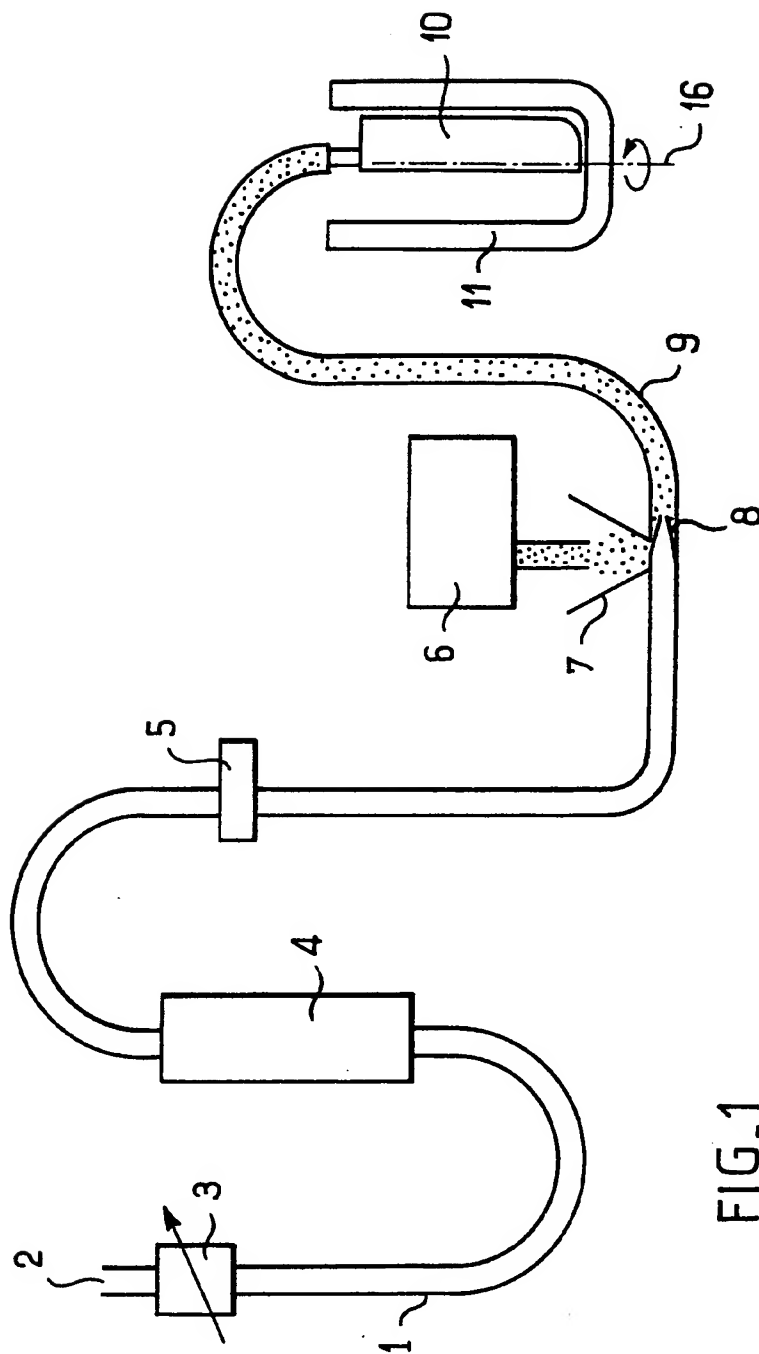


FIG. 1

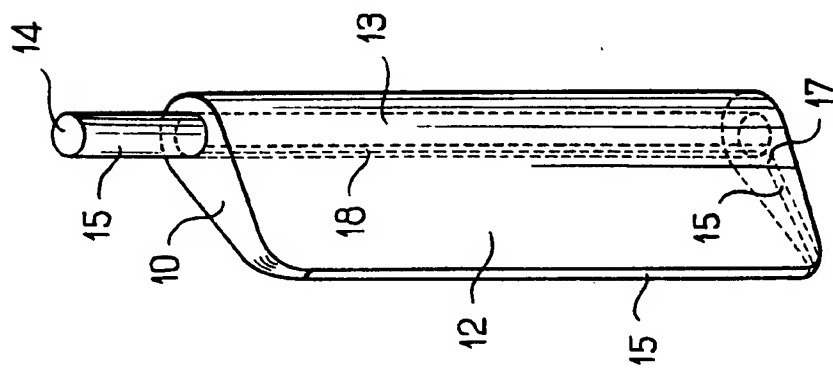
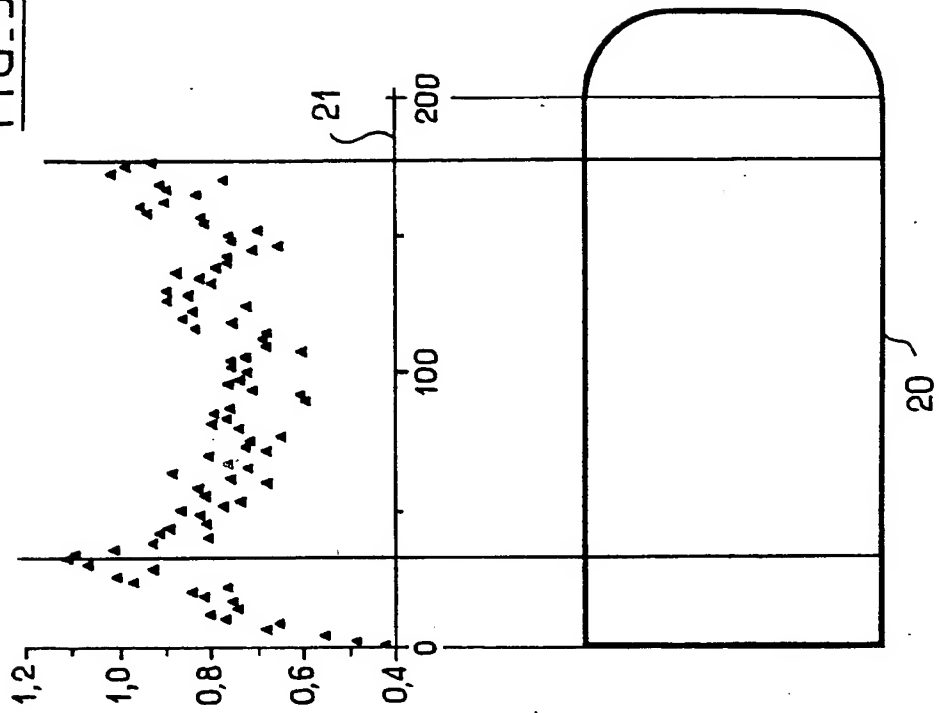


FIG. 2

FIG. 3



## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/FR 94/00428

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 5 F27D1/16 C03B19/04 C03C17/245 F27B14/10

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 5 F27D C03B C03C F27B

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	DE,C,865 696 (W.C.HAREUS) see page 2, line 36 - line 39; claims 1,7; figure ---	1-5
Y	GB,A,1 153 757 (SOCIETE INDUSTRIELLE DE COMBUSTIBLE NUCLEAIRE) 29 May 1969 see page 2, line 2 - line 31 ---	1-5
A	EP,A,0 075 516 (SAINT-GOBAIN VITRAGE) 30 March 1983 cited in the application see page 2, line 8 - line 10; claims; figures ---	5-9
A	FR,A,2 648 453 (GLAVERBEL) 21 December 1990 see claims; figures --- -/--	10-15

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.☒ Patent family members are listed in annex.

## \* Special categories of cited documents:

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier document but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

28 June 1994

Date of mailing of the international search report

04. 07. 94

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Coulomb, J



## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Internat. Appl. Application No  
PCT/FR 94/00428

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	GB,A,2 060 437 (DONETSKY NAUCHNO-ISSLEDOVATELSKY) 7 May 1981 see claims; figures ---	10-15
A	FR,A,2 213 124 (C.B.MURTON) 2 August 1974 see claims; figures ---	10-15
A	US,A,4 400 412 (J.K.SCANLON) 23 August 1983 see claim 1 ---	8
A	US,A,4 148 940 (J.S.BREININGER) 10 April 1979 see claim 2 ---	8
A	FR,A,2 380 997 (BOPI) 15 September 1978 see claims; figures ---	1
A	US,A,4 571 350 (E.H.PARKER) 18 February 1986 see claims; figures -----	1

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/FR 94/00428

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
DE-C-865696		NONE	
GB-A-1153757	29-05-69	BE-A- 683880 DE-A- 1508720 LU-A- 51516 NL-A- 6609559	16-12-66 04-06-70 08-09-66 10-01-67
EP-A-0075516	30-03-83	JP-C- 1514965 JP-A- 58049645 JP-B- 63066778	24-08-89 23-03-83 22-12-88
FR-A-2648453	21-12-90	BE-A- 1004216 CH-A- 681804 DE-A- 4018996 GB-A, B 2234264 JP-A- 3033036 LU-A- 87745 NL-A- 9001349 SE-A- 9002132 US-A- 5089039 US-A- 5221352	13-10-92 28-05-93 20-12-90 30-01-91 13-02-91 11-12-90 16-01-91 20-12-90 18-02-92 22-06-93
GB-A-2060437	07-05-81	NONE	
FR-A-2213124	02-08-74	BE-A- 809170 CA-A- 1016962 DE-A, B 2363776 GB-A- 1458216 JP-A- 49099708 LU-A- 69110 NL-A- 7400064 SE-B- 403725	27-06-74 06-09-77 11-07-74 08-12-76 20-09-74 02-04-74 08-07-74 04-09-78
US-A-4400412	23-08-83	AU-B- 546405 AU-A- 1085983 AU-B- 559271 AU-A- 4481785 CA-A- 1198020 DE-A, C 3303154 DE-A, C 3347918	29-08-85 11-08-83 05-03-87 31-10-85 17-12-85 11-08-83 15-05-85

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

Internat. Appl. No.

PCT/FR 94/00428

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US-A-4400412		FR-A, B 2520727	05-08-83
		GB-A, B 2114965	01-09-83
		SE-B- 461980	23-04-90
		SE-A- 8300497	02-08-83
		SE-B- 462801	03-09-90
		SE-A- 8803445	28-09-88
-----			
US-A-4148940	10-04-79	NONE	
-----			
FR-A-2380997	15-09-78	AU-B- 514948	05-03-81
		AU-A- 3330678	23-08-79
		BE-A- 863993	16-08-78
		CA-A- 1109741	29-09-81
		CH-A- 628599	15-03-82
		DE-A, C 2806468	17-08-78
		GB-A- 1565765	23-04-80
		JP-A- 53100978	02-09-78
		LU-A- 79070	28-09-78
		NL-A- 7801701	18-08-78
		SE-C- 435494	31-01-85
		SE-A- 7801761	16-08-78
		US-A- 4172159	23-10-79
-----			
US-A-4571350	18-02-86	EP-A- 0232434	19-08-87
		JP-A- 62170480	27-07-87
-----			

# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Dema. internationale No  
PCT/FR 94/00428

**A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE**  
CIB 5 F27D1/16 C03B19/04 C03C17/245 F27B14/10

Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB

**B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE**

Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)  
CIB 5 F27D C03B C03C F27B

Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche

Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si cela est réalisable, termes de recherche utilisés)

**C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS**

Catégorie *	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
Y	DE,C,865 696 (W.C.HAREUS) voir page 2, ligne 36 - ligne 39; revendications 1,7; figure ---	1-5
Y	GB,A,1 153 757 (SOCIETE INDUSTRIELLE DE COMBUSTIBLE NUCLEAIRE) 29 Mai 1969 voir page 2, ligne 2 - ligne 31 ---	1-5
A	EP,A,0 075 516 (SAINT-GOBAIN VITRAGE) 30 Mars 1983 cité dans la demande voir page 2, ligne 8 - ligne 10; revendications; figures ---	5-9
A	FR,A,2 648 453 (GLAVERBEL) 21 Décembre 1990 voir revendications; figures ---	10-15
-/--		

☒ Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents

☒ Les documents de familles de brevets sont indiqués en abrégé

\* Catégories spéciales de documents cités:

- "A" document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent
- "E" document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date
- "L" document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)
- "O" document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens
- "P" document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée

- "T" document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention
- "X" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément
- "Y" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier
- "&" document qui fait partie de la même famille de brevets

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée

28 Juin 1994

Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale

04. 07. 94

Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale  
Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax (+31-70) 340-3016

Fonctionnaire autorisé

Coulomb, J

# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Dema. internationale No

PCT/FR 94/00428

C.(suite) DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		
Catégorie *	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	GB,A,2 060 437 (DONETSKY NAUCHNO-ISSLEDOVATELSKY) 7 Mai 1981 voir revendications; figures ---	10-15
A	FR,A,2 213 124 (C.B.MURTON) 2 Août 1974 voir revendications; figures ---	10-15
A	US,A,4 400 412 (J.K.SCANLON) 23 Août 1983 voir revendication 1 ---	8
A	US,A,4 148 940 (J.S.BREININGER) 10 Avril 1979 voir revendication 2 ---	8
A	FR,A,2 380 997 (BOPI) 15 Septembre 1978 voir revendications; figures ---	1
A	US,A,4 571 350 (E.H.PARKER) 18 Février 1986 voir revendications; figures -----	1

# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demande internationale No

PCT/FR 94/00428

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
DE-C-865696		AUCUN	
GB-A-1153757	29-05-69	BE-A- 683880 DE-A- 1508720 LU-A- 51516 NL-A- 6609559	16-12-66 04-06-70 08-09-66 10-01-67
EP-A-0075516	30-03-83	JP-C- 1514965 JP-A- 58049645 JP-B- 63066778	24-08-89 23-03-83 22-12-88
FR-A-2648453	21-12-90	BE-A- 1004216 CH-A- 681804 DE-A- 4018996 GB-A, B 2234264 JP-A- 3033036 LU-A- 87745 NL-A- 9001349 SE-A- 9002132 US-A- 5089039 US-A- 5221352	13-10-92 28-05-93 20-12-90 30-01-91 13-02-91 11-12-90 16-01-91 20-12-90 18-02-92 22-06-93
GB-A-2060437	07-05-81	AUCUN	
FR-A-2213124	02-08-74	BE-A- 809170 CA-A- 1016962 DE-A, B 2363776 GB-A- 1458216 JP-A- 49099708 LU-A- 69110 NL-A- 7400064 SE-B- 403725	27-06-74 06-09-77 11-07-74 08-12-76 20-09-74 02-04-74 08-07-74 04-09-78
US-A-4400412	23-08-83	AU-B- 546405 AU-A- 1085983 AU-B- 559271 AU-A- 4481785 CA-A- 1198020 DE-A, C 3303154 DE-A, C 3347918	29-08-85 11-08-83 05-03-87 31-10-85 17-12-85 11-08-83 15-05-85

# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demande internationale No

PCT/FR 94/00428

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
US-A-4400412		FR-A, B 2520727	05-08-83
		GB-A, B 2114965	01-09-83
		SE-B- 461980	23-04-90
		SE-A- 8300497	02-08-83
		SE-B- 462801	03-09-90
		SE-A- 8803445	28-09-88
-----			
US-A-4148940	10-04-79	AUCUN	
-----			
FR-A-2380997	15-09-78	AU-B- 514948	05-03-81
		AU-A- 3330678	23-08-79
		BE-A- 863993	16-08-78
		CA-A- 1109741	29-09-81
		CH-A- 628599	15-03-82
		DE-A, C 2806468	17-08-78
		GB-A- 1565765	23-04-80
		JP-A- 53100978	02-09-78
		LU-A- 79070	28-09-78
		NL-A- 7801701	18-08-78
		SE-C- 435494	31-01-85
		SE-A- 7801761	16-08-78
		US-A- 4172159	23-10-79
-----			
US-A-4571350	18-02-86	EP-A- 0232434	19-08-87
		JP-A- 62170480	27-07-87
-----			